

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ПРЕДОПРЕДЕЛЕННЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

А.Ю. Кирсанов, В.Ф. Марков

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Резкий рост производительности и быстродействия современных электронных вычислительных устройств позволяет все в большей степени переходить от работы с реальными исследуемыми объектами к работе с их математическими моделями. Время, затраченное на создание математической модели для проведения серии вычислительных экспериментов, несоизмеримо меньше времени требуемого на проведение аналогичной серии реальных экспериментов с последующей интерпретацией полученных результатов.

Задача контролируемого получения материалов с предопределенными физико-химическими свойствами является одной из самых актуальных на данном этапе развития химических технологий.

В частности, моделирование процесса образования пленок сульфидов металлов, получаемых методом гидрохимического осаждения, позволяет решить задачу управляемого синтеза с точки зрения создания пленок необходимого состава с требуемыми фотоэлектрическими и спектральными характеристиками.

Исследуемая система $\text{PbS} - \text{CdS}$.

Используемая модель – кластерный рост, который представляет собой последовательный процесс формирования критических зародышей в объеме реакционной смеси и последующего их осаждения на подложку.

Важным обстоятельством является отсутствие необходимости корректировки реакционной смеси в течение процесса синтеза.

Используемая расчетная программа является собственной разработкой авторов на основе VASP. Все вычисления производятся при помощи методов *ab initio* с использованием приближений и упрощений.

Основные упрощения *ab initio* расчетов, заложенные в программу: валентное приближение, приближение локальной электронной плотности (LDA+U), замена решения многоэлектронной задачи на одноэлектронное (с эффективным локальным потенциалом), кинетическая энергия движения электронов описывается локальным приближением в формализме теории свободных электронов и т.д.

Расчет электронной структуры получаемого твердого раствора замещения основан на использовании теории функционала плотности (DFT), которая позволяет заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью, что, в свою очередь, ведет к существенному упрощению задачи. Полная энергия квантово-механической системы есть функционал электронной плотности.

Функционал получается нахождением инфимума наблюдаемой величины энергии по всем волновым функциям для заданного числа электронов N , обладающих многочастичной природой и определяющим электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$:

$$E[n] = \inf \left\{ \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \mid \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle = \rho(\vec{r}) \right\} \quad (1)$$

Функционал $E[\rho(\mathbf{r})]$ является суммой соответствующих функционалов: классического электростатического взаимодействия, обменно-корреляционного взаимодействия между электронами и кинетической энергии невзаимодействующих заряженных частиц:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] + E_{ec}[\rho(\vec{r})] \quad (2)$$

Для проведение вычислительного эксперимента в приемлемое время также используются следующие приближения для вычисления электронной структуры твердого раствора:

1. градиентная поправка (GGA);
2. поправка на самодействие (SIC);
3. метод оптимизированного эффективного потенциала;
4. GW приближение (замена кулоновского потенциала в приближении Хартри-Фока на динамически рассеивающий потенциал, а обменно-корреляционный потенциал заменяется на функцию грин).

Для проверки адекватности построенной модели и используемых вычислений, проведем расчет вольтовой чувствительности пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ и сравним полученный результат с экспериментальными данными (таблица).

Состав раствора, моль/л: PbAc_2 – 0.04; Na_3Cit – 0.3; NH_4OH – 4.0; $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ – 0.58; CdCl_2 – 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1.

Таблица. Результаты моделирования и эксперимента

Содержание CdCl_2 , моль/л		0.01	0.02	0.04	0.06	0.07	0.08	0.09	0.1
Вольтовая чувствительность, В/Вт	Расчет	5	18	49	65	82	87	89	54
	Эксперимент	7	17	52	69	79	83	87	60

Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными, позволяет сделать однозначный вывод об адекватности предложенного решения.